

四种国产地衣的化学成分*

李波 林中文 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明650204)

摘要 本文报道柄果牛皮叶 (*Sticta henryana*), 多形树发 (*Alectoria variabilis*), 宽瓣肾岛衣漂白变型 (*Nephromopsis stracheyi* f. *ectocarpisma*) 和顶果珊瑚枝 (*Stereocaulon pomiferum*) 四种地衣的化学成分。根据光谱数据分析, 从中分离得到的18个化合物被鉴定为5-甲基- β -苔黑酚酸甲酯 (methyl 5-methy- β -orcinolcarboxylate), 苔色酸 (orsellinic acid), 扁枝衣酸 (everninic acid), 苔色酸甲酯 (methyl orsellinate), 赤星衣酸乙酯 (ethyl hematommate), β -苔黑酚酸甲酯 (methyl β -orcinolcarboxylate), 假杯点素A (pseudocyphellarin A), 黑茶渍素 (atranorin), 茶渍酸 (lecanoric acid), 斑点酸 (stictic acid), 降斑点酸 (norstictic acid), 藻纹苔酸 (salazinic acid), 富马原岛衣酸 (fumarprotocetraric acid), 左旋和右旋松萝酸 (usnic acid), 左旋地衣硬酸 [(-)-lichesterinic acid], 右旋原地衣硬酸 [(+)-protolichesterinic acid] 和无羁萜 (friedelin)。其中5-甲基- β -苔黑酚酸甲酯系首次从植物中得到。分析结果表明, 顶果珊瑚枝可作为一种较好的苔香型香原料。

关键词 地衣; 柄果牛皮叶; 多形树发; 宽瓣肾岛衣漂白变型; 顶果珊瑚枝; 香料; 药物

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF FOUR LICHENS FROM CHINA

LI Bo, LIN Zhong-Wen, SUN Han-Dong

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract Following 18 Compounds were isolated and identified from four lichens in china.

1. *Sticta henryana* Mull. Arg., methyl 5-methy- β -orcinolcarboxylate, orsellinic acid, everninic acid, methyl orsellinate, pseudocyphellarin A and lecanoric acid.

2. *Alectoria variabilis* Brystrek, atranorin, lecanoric acid, stictic acid, norstictic acid, salazinic acid, fumarprotocetraric acid and (+)-usnic acid.

3. *Nephromopsis stracheyi* Mull Arg. *ectocarpisma* Hue, (-)-usnic acid, (-)-lichesterinic acid, (+)-protolichesterinic acid and friedelin.

4. *Stereocaulon pomiferum* Duvign. ethyl hematommate and methyl β -orcinolcarboxylate.

The analysis showed that the lichen *Nephromopsis strachyi* f. *ectocarpisma* is very rich in antibiotic constituents, such as usnic acid and γ -lactonic acids, and that the lichen *Stereocaulon pomiferum* can be used in producing lichen perfume.

Key words Lichen; *Sticta henryana*; *Alectoria variabilis*; *Nephromopsis strachyi* f. *ectocarpisma*; *Stereocaulon pomiferum*; Perfume; Medicine

地衣的次生代谢产物主要由缩酚酸和缩酚酮等酚性化合物组成, 这类化合物很多都具有抗菌活性。而被认为是缩酚酸和缩酚酮生源前体的苔色酸及 β -苔黑酚酸衍生物则是地衣香料中的主香成分。本文报道四种地衣的化学成分。

1. 柄果牛皮叶 (*Sticta henryana* Müll. Arg.)

柄果牛皮叶系肺衣科牛皮叶属地衣。化学成分未见报道。样品采自云南中甸。3 kg干燥粉碎样品用丙酮回流提取, 提取物浓缩后上硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得5-甲基- β -苔黑酚酸甲酯(300mg), 苔色酸(1.1g), 扁枝衣酸(150mg), 苔色酸甲酯(50mg), 假杯点素A(2.9g)和茶渍酸(1.5g)。其中5-甲基- β -苔黑酚酸甲酯是一全取代单苯环化合物, 可能是作为假杯点素A的生源前体而存在于地衣中。系首次从植物中得到。

2. 多形树发 (*Alectoria variabilis* Brystrek.)

多形树发系树发科树发属地衣。化学成分未见报道。样品采自云南中甸。730 g干燥粉碎样品用丙酮回流提取。提取物浓缩后上硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得7个化合物: 黑茶渍素(36mg), 茶渍酸(24mg), 斑点酸(57mg), 降斑点酸(41mg), 富马原岛衣酸(53mg), 藻纹苔酸(39mg)和右旋松萝酸(1.1g)。黑茶渍素具有较高的抗结核菌活性(1:2000)^[1]。

3. 宽瓣肾岛衣漂白变型 (*Nephromopsis strachyi* Müll. Arg. f. *ectocarpisma* Hue)

宽瓣肾岛衣漂白变型为梅衣科肾岛衣属地衣。样品采自云南中甸。1.3kg样品干燥粉碎后用丙酮提取, 提取物浓缩后有鲜黄色针晶松萝酸析出, 过滤, 滤液浓缩后上硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得黑茶渍素(10mg), 左旋松萝酸(6.5g), 左旋地衣硬酸(1.7g), 右旋原地衣硬酸(1.3g), 和无羁萜(860mg)。松萝酸及两个 γ -内酯酸类化合物都有较好的抗菌活性^[2]。

4. 顶果珊瑚枝 (*Stereocaulon poiferum* Duvign.)

顶果珊瑚枝系珊瑚枝科珊瑚枝属地衣。化学成分未见报道。其95%乙醇抽提物具有浓郁的苔香。为探讨其主香成分, 我们对该种地衣进行了研究。样品采自四川木里。35 g干燥样品用95%乙醇回流提取, 提取物浓缩后上硅胶柱层析, 依次用石油醚、苯、氯仿洗脱, 得赤星衣酸乙酯(105 mg, 0.3%, 按原料计)和 β -苔黑酚酸甲酯(210mg, 0.6%)。这两个化合物都是橡苔(Oakmoss)中的主香成分^[3]。由于它们在顶果珊瑚枝中有较高的含量, 而且该种地衣资源丰富。作者认为顶果珊瑚枝可开发成一种苔香型香原料。

文献报道, 顶果珊瑚枝属地衣普遍含有缩酚酸黑茶渍素^[4], 而在醇溶液中, 黑茶

渍素易发生醇解反应^[5], 故赤星衣酸乙酯和 β -苔黑酚酸甲酯被认为是地衣样品在用95%乙醇热抽提过程中由黑茶渍素乙醇解而来。

实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微测熔仪测定, 未校正; 岛津 UV-210A 仪测定 UV 谱; Perkin-Elmer 577 仪测定 IR 谱; ^1H 、 ^{13}C NMR 谱用 Bruker AM-400 型仪测定; TMS 为内标; 质谱用 Finigan-4510 型仪测定。

薄层层析用青岛海洋化工厂硅胶 G 板, 15% H_2SO_4 显色, 展开剂: A. 苯-二氧六环-乙酸 (180:45:5), B. 正己烷-乙醚-甲酸 (130:80:20) 和 C. 甲苯-乙酸 (200:30)^[6]。

5-甲基- β -苔黑酚酸甲酯 无色针晶, mp 92—94 $^{\circ}\text{C}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3550, 3260, 1635, 1220。MS (EI, 70 eV) m/z : 210 (M^+), 178, 150, 121, 107, 91, 77, 53。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.13 (6H, s, 3-和 5-Me), 2.42 (3H, s, 6-Me), 3.92 (3H, s, COOMe), 5.29, 10.23 (各 1H, s, 和 D_2O 交换减弱, 2-和 4-OH)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 9.7 (C-9), 12.8 (C_5 -Me), 18.8 (C-8), 51.1 (COOMe), 106.6 (C-1), 109.5 (C-3), 117.0 (C-5), 137.0 (C-6), 159.1 (C-2), 159.5 (C-4), 173.1 (C-7)。以上光谱数据和文献报道值一致^[7, 8]。

扁枝衣酸 无色针晶, mp 158—161 $^{\circ}\text{C}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300—2500, 1640, 1610, 1575, 1450, 1260, 1160。MS (EI, 70 eV) m/z : 182 (M^+), 164, 136, 121, 108, 93, 77, 65, 51。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 2.75 (3H, s, ArMe), 3.68 (3H, s, ArOMe), 6.46, 6.63 (各 1H, d, $J = 2\text{Hz}$, H-3 和 H-5), 10.92 (2H, s, 加 D_2O 交换消失, OH 和 COOH)。以上光谱数据和文献值一致^[9]。

β -苔黑酚酸甲酯 无色针晶, mp 143—144 $^{\circ}\text{C}$ 。MS (EI, 70 eV) m/z : 196 (M^+), 164, 136, 108, 107, 79, 67, 53。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.11, 2.45 (各 3H, s, 3-Me 和 6-Me), 3.92 (3H, s, COOMe), 6.21 (1H, s, ArH), 5.30, 12.07 (各 1H, s, 加 D_2O 交换消失, 4-OH 和 2-OH)。以上光谱数据和文献值一致^[10]。

假杯点素 A 淡黄绿色针晶, mp 173—174 $^{\circ}\text{C}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3105, 3020, 1660, 1650, 1640, 1580, 1200。MS (EI, 20 eV) m/z : 402 (M^+), 371, 210, 193, 178, 150, 91, 83, 77, 67, 53。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 2.08 (6H, s, 5-和 5'-Me), 2.18, 2.48, 2.70 (各 3H, s, 3'-, 6'-和 6-Me), 3.98 (3H, s, COOMe), 10.38 (1H, s, -CHO), 11.10, 12.38, 13.06 (各 1H, s, 加 D_2O 交换减弱, $3 \times \text{OH}$)。以上光谱数据和文献值一致^[11]。

富马原岛衣酸 无色针晶, mp 252—255 $^{\circ}\text{C}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400, 3060, 2920, 1740, 1715, 1700, 1645, 1575, 1260, 1160。MS (EI, 70 eV) m/z : 356 (M^+ -富马酸, 338, 312, 284, 258, 230, 179, 177, 116, 72, 53。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 2.72 (3H, s, 6-Me), 2.97 (3H, s, 6'-Me), 5.81 (2H, s, 3'- CH_2O -), 6.79 (1H, s, H-5), 7.20, 7.27 (各 1H, d, $J = 16\text{Hz}$, $-\text{OOCCH}=\text{CHCOO}$), 10.92 (1H, s, CHO)。以上光谱数据和文献值一致^[12]。

左旋松萝酸 鲜黄绿色针晶, mp 201—203℃, $[\alpha]_{D_1}^{25} - 397^\circ$ ($C = 0.565$, CHCl_3).

右旋松萝酸 鲜黄绿色针晶, mp 203—204℃, $[\alpha]_{D_1}^{25} + 474.6^\circ$ ($C = 0.35$, CHCl_3).

以上两个化合物在三种不同溶剂系统中的薄层层析及显色反应同已知标准品松萝酸一致。

左旋地衣硬酸 无色针晶, mp 123—124℃, $[\alpha]_{D_1}^{25} - 30.04$ ($C = 0.52$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300—2500, 1740, 1700, 1650, 1465, 1420, 1215. MS(EI, 70eV) m/z : 324 (M^+), 306, 296, 279, 251, 155, 142, 123, 43. ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.87 (3H, t, $J = 6.4$ Hz, C_{17} -3H), 2.34 (3H, d, $J = 2$ Hz, C_{18} -3H), 5.33 (1H, m, C_4 -H), 16.4 (1H, s, 加 D_2O 交换消失, COOH)。以上光谱数据和文献值一致^[13]。

右旋原地衣硬酸 无色针晶, mp 106—108℃, $[\alpha]_{D_1}^{25} + 11.83$ ($C = 0.51$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300—2800, 2920, 1745, 1720, 1660, 1465, 1400, 1260. MS(EI, 70eV) m/z : 324 (M^+), 306, 279, 251, 233, 155, 141, 123, 112, 95, 85. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, C_{17} -3H), 3.65 (1H, dd, $J_{3,4} = 6.4$ Hz, $J_{3,18} = 3$ Hz, C_3 -H), 4.83 (1H, dt, $J_{4,3} = 6.4$ Hz, $J_{4,5} = 6$ Hz, C_4 -H), 6.04, 6.46 (各1H, d, $J = 3$ Hz, C_{18} -2H), 10.90 (1H, s, 加 D_2O 交换减弱, COOH)。以上光谱数据和文献值一致^[14]。

无属菇 无色针晶, mp 266—267℃, $[\alpha]_{D_1}^{25} - 26.7$ ($C = 0.58$, CHCl_3). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2920, 1715, 1460, 1390. MS (EI, 70eV) m/z : 426 (M^+), 411, 302, 273, 248, 232, 205, 123, 95. ^1H NMR (CDCl_3) δ : 0.72, 0.87, 0.93, 1.001, 1.006, 1.05, 1.08 (各3H, s, $7 \times \text{Me}$), 0.88 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, 4-Me)。以上光谱数据和文献值一致^[15]。

根据在三种不同溶剂系统中的薄层层析及显色反应, 并同已知标准品对照, 分别将其余几个化合物鉴定为苔色酸, 苔色酸甲酯, 赤星衣酸乙酯, 黑茶渍素, 茶渍酸, 斑点酸, 降斑点酸和薄纹苔酸。

致谢 吴继农教授及王立松同志鉴定地衣标本, 本室仪器组测定全部光谱, S. Huneck 博士惠赠两个标准品。

参 考 文 献

- 1 Pereira F M, Sa J de, Bhatnagar S S. *Indian J Pharm* 1953; 15:273
- 2 Vartia K O. *The Lichens*. New York and London, Academic Press, 1973:547
- 3 米谷健. 香料. 1981; 131:60
- 4 Culberson C F. *Chemical and botanical guide to lichen products*. Chapel Hill, The Univ. N. Carolina Press, 1969:514
- 5 Hylands P J, Ingolfisdottir K. *Phytochemistry* 1985; 24(1):127
- 6 Culberson C F. *J Chromatogr* 1972; 72:113
- 7 Elix J A, Lajide L. *Aust J Chem* 1984; 37:2153
- 8 Hamilton R J, Sargent M V. *J Chem Soc Perkin Trans* 1976; 1:943
- 9 Maass W S G. *Can J Bot* 1975; 53:1031
- 10 Nicollier G, Tabacchi R. *Helv Chim Acta* 1976; 59:2979
- 11 Huneck S. *Phytochemistry* 1984; 23(2):431
- 12 Sundholm E G, Huneck S. *Chemica Scripta* 1981; 18:233
- 13 Chester D O, Elix J A. *Aust J Chem* 1979; 32:2565
- 14 Huneck S, Schreiber K, Hofle G, et al. *J Hattori Bot Lab* 1979; 45:1
- 15 Hirota H, Moriyawa Y, Tsuyuki T, et al. *Bull Chem Soc Japan* 1975; 48(6):1884